

ANALIZA MIARECZKOWA

**METODY WYTRĄCENIOWE
PRECYPITOMETRIA**

Metody wytrąceniowe

Precypitometria

Dział analizy wolumetrycznej obejmujący zastosowanie reakcji, w wyniku których powstają związki trudno rozpuszczalne.

Polega na wydzieleniu oznaczanej substancji w postaci osadu za pomocą mianowanego roztworu odpowiedniej innej substancji.

Koniec miareczkowania w analizie strąceniowej stwierdza się obserwując, czy dodana kropla odczynnika wytrąca nową porcję osadu lub, czy następuje zmiana barwy odpowiedniego wskaźnika.

Popularną w tej grupie jest **Argentometria**.

Punkt równoważnikowy (PR)

Może być stwierdzany sposobami:

Równych zmętnień – przed końcem miareczkowania pobiera się z nad osadu dwie jednakowe próbki klarownego roztworu. Do jednej dodaje się kroplę roztworu titranta, a do drugiej roztworu zawierającego analit. Równe zmętnienia oznaczają punkt równoważnikowy.

Dalsze zmętnienie pojedynczej próbki – wykonane tym samym odczynnikiem wytrącającym. Brak zmętnienia wskazuje na koniec miareczkowania. Metoda właściwa dla trudniej rozpuszczalnych soli.

Zmiana barwy wskaźnika - indywidualnie dobranego do danego oznaczenia wskaźnik tworzy barwne połączenie z odczynnikiem wytrącającym.

Źródło błędów w analizie precypitometrycznej

- Zbyt duża rozpuszczalność osadu
- Proces adsorpcji
- Okluzja
- Powstawanie roztworów koloidowych

Warunki reakcji wykorzystywanych w analizie precypitometrycznej

- strącanie przebiega szybko;
- strącanie przebiega ściśle według jednej reakcji;
- strącanie jest ilościowe;
- istnieje wskaźnik pozwalający zaobserwować punkt końcowy miareczkowania.

Krzywe miareczkowania wytrąceniowego

Mają kształt analogiczny do krzywych miareczkowania alkacymetrycznego. Wykreślane są w układzie współrzędnych: wykładnik stężenia oznaczanego jonu (y); objętość dodawanego titranta (x).

Analiza wytrąceniowa nie jest spójna dla różnych oznaczeń. Najistotniejszą grupę stanowią oznaczenia oparte na tworzeniu trudno rozpuszczalnych soli srebra.

Argentometria jest podstawą dalszych wyjaśnień.

Argentometria

- metoda bezpośredniego miareczkowania
metoda Mohra*
- metoda pośredniego miareczkowania
metoda Volharda.*

Odczynnikami wytrącającymi w argentometrii, tzw. titrantami są: roztwór azotanu (V) srebra AgNO_3 i roztwór tiocyjanianu amonu NH_4SCN

Przykłady dotyczą miareczkowania roztworu jonów chlorkowych o stężeniu (c_1) 0,1 mol/L (100 mL) mianowanym roztworem AgNO_3 o stężeniu 0,1 mol/L

Etapy miareczkowania

Etap pierwszy – stężenie oznaczanego składnika maleje powoli. Po dodaniu 50mL titranta, 150 mL (v_2) roztworu zawiera 50mL (v_1) roztworu Cl^- , który nie przereagował. Aktualne stężenie (c_2) obliczamy na podstawie zależności:

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad \frac{50}{150} = \frac{c_2}{0,1} \quad c_2 = 0,033 \text{ mol} / L$$

$$\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-] = -\log 0,033 = 1,5$$

Przed PR $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$

Etap drugi , w punkcie równoważnikowym stężenie molowe Cl^- jest równe stężeniu jonów Ag^+ i rozpuszczalności osadu.

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = S_{\text{AgCl}}$$

$$[\text{Cl}^-]^2 = K_{S \text{ AgCl}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{S \text{ AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = \text{pCl} = 5$$

W PR

$$\text{pCl} = \frac{1}{2} \text{pI}r_{\text{AgCl}}$$

Etap trzeci – stężenie jonów chlorkowych obliczamy na podstawie I_r i stężenia nadmiaru jonów srebra

$$P_o \quad P_R \quad pCl = pK_{S AgCl} + \log[Ag^+] \quad [Cl^-] = \frac{K_{S AgCl}}{[Ag^+]}$$

Dla zużytych 100,1 mL Ag^+

$$\frac{200,1}{0,1} = \frac{0,1}{c_{Ag}} \quad c_{Ag} = 0,1 \cdot \frac{0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}$$

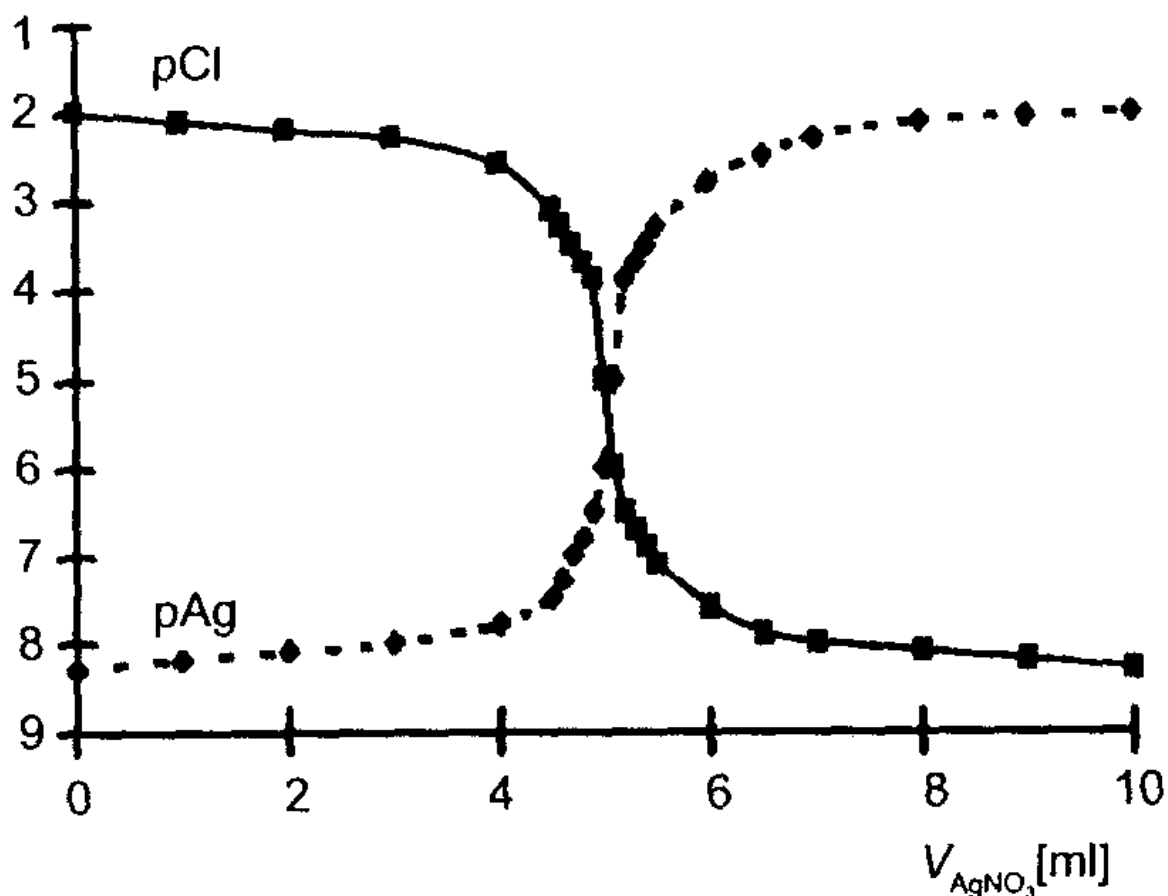
$$pCl = 10 + \log 5 \cdot 10^{-5} = 10 - 4,30 = 5,7$$

Dla zużytych 101 mL Ag^+

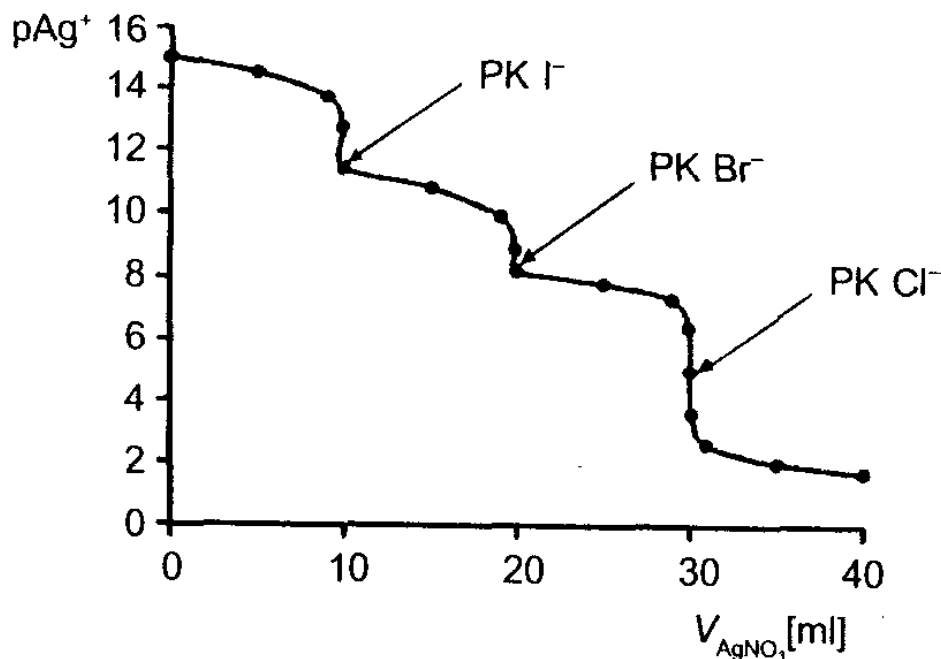
$$\frac{201}{1} = \frac{0,1}{c_{Ag}} \quad c_{Ag} = 1 \cdot \frac{0,1}{201} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$pCl = 10 + \log 5 \cdot 10^{-4} = 10 - 3,3 = 6,7$$

Krzywa miareczkowania chlorków azotanem (V) srebra



Krzywa miareczkowania równomolowej mieszaniny jonów chlorkowych, bromkowych i jodkowych.



$pK_{S_{AgCl}} = 10$ skok miareczkowania w zakresie do 5,7 pCl

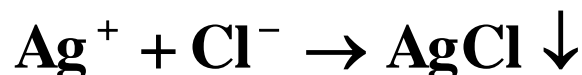
$pK_{S_{AgBr}} = 12,4$ skok miareczkowania w zakresie do 8,1 pBr

$pK_{S_{AgI}} = 16$ skok miareczkowania w zakresie do 11,7 pI

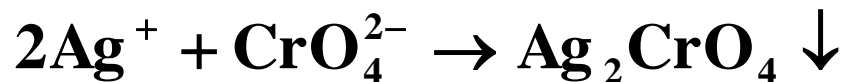
Oznaczenia argentometryczne

Oznaczenie chlorków metodą Mohra

jest to metoda bezpośredniego miareczkowania jonów Cl^- roztworem mianowanym AgNO_3 w obecności wskaźnika, którym jest 5% roztwór chromianu(VI) potasu K_2CrO_4 . Jony wytrącają się w postaci chlorku srebra



Nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca chromian(VI) srebra, którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje końcowy punkt miareczkowania:



Wady metody Mohra

trudność uchwycenia PR reakcji - chromian(VI) srebra jest solą lepiej rozpuszczalną niż chlorek srebra. Stężenie jonów srebra w PR miareczkowania **nie wystarcza do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności chromianu(VI) srebra**. Zmiana zabarwienia pochodzącego od osadu chromianu(VI) srebra następuje dopiero po wprowadzeniu **pewnego nadmiaru roztworu azotanu srebra**. Znając I_r obu soli można teoretycznie obliczyć, jakie powinno być stężenie wskaźnika, aby barwny osad zaczął się wytrącać dokładnie w PR.

$$K_{S_{AgCl}} = [Ag^+][Cl^-] = 1,1 \cdot 10^{-10} \quad K_{S_{Ag_2CrO_4}} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Aby w tym punkcie mógł się wytrącić osad

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{S_{Ag_2CrO_4}}}{[Ag^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 0,018 \text{ mol/L}$$

W praktyce stosuje się K_2CrO_4 w stężeniu 0,005 mol/L, aby miareczkowany roztwór nie był zabarwiony zbyt intensywnie na żółto.

możliwość zastosowania metody tylko w

środowisku obojętnym - W środowisku kwaśnym zachodzi reakcja z jonami wodorowymi i równowaga reakcji przesuną się w kierunku powstawania jonów dwuchromianowych:



W silnie kwaśnych roztworach chromian(VI) srebra wcale się nie wytrąca.

W roztworach zasadowych może nastąpić wytrącanie się tlenku srebra:

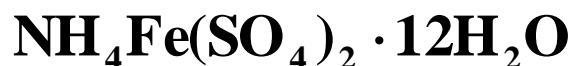


przeszkadzające w oznaczeniu jony — aniony, które tworzą w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebra; kationy tworzące trudno rozpuszczalne chromiany (VI).

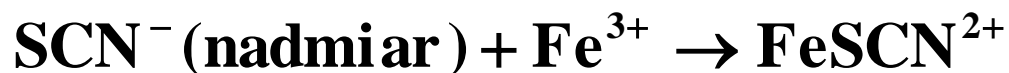
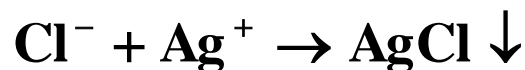
przeszkadzają substancje redukujące azotan(V) srebra do Ag metalicznego

Oznaczanie chlorków metodą Volharda

Metoda Volharda służy do oznaczania chlorków i bromków. *Jest to metoda pośredniego miareczkowania.* Do analizowanej próbki dodajemy nadmiar mianowanego roztworu azotanu(V) srebra. Po reakcji nadmiar odczynnika odmiareczkuje się zmianowym roztworem tiocyjanianu amonu (rodanku amonu) NH_4SCN wobec wskaźnika – ałunu żelazowo-amonowego (siarczanu(VI) amonu żelaza (III))



Zachodzą tu kolejne reakcje:



W punkcie końcowym jony żelaza tworzą z nadmiarem jonów tiocyjanianowych czerwony kompleks.

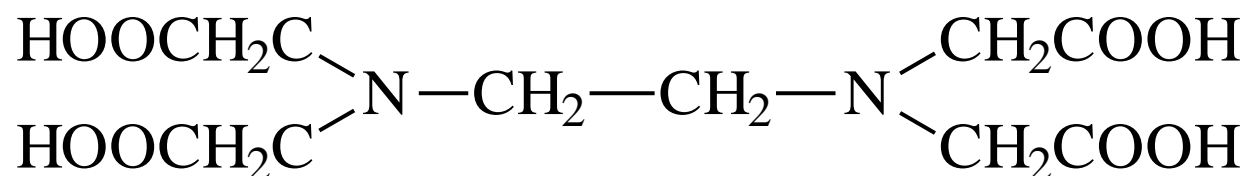
Oznaczenie może być prowadzone w środowisku kwaśnym.

Kompleksometria

Kompleksometria jest działem analizy objętościowej, której podstawą są reakcje tworzenia trwałego i rozpuszczalnego związku kompleksowego.

Oznaczane anality to: **cyjanki** – azotanem(V) srebra; **jony niklu, kobaltu i srebra** – roztworem cyjanku potasu; **jony chlorkowe** – azotanem(V) lub chloranem(VII) rtęci(II); **jony cynku, wapnia, miedzi** – roztworem dwuwodnej soli sodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (komplekson III)

- Szybki rozwój kompleksometrii wiąże się z odkryciem przez G. Schwarzenbacha kompleksotwórczych właściwości kwasów aminopolikarboksylowych. Są to ligandy, które mogą dostarczać dwu lub więcej atomów skoordynowanych wokół atomu centralnego – są to tzw. **ligandy chelatowe** zwane inaczej **kleszczowymi**. Najczęściej stosowanym związkiem tego rodzaju jest kwas etylenodiaminotetraoctowy (komplekson II)



Ze względu na słabą rozpuszczalność kwasu w wodzie stosuje się jego sól disodową zwaną potocznie EDTA (w praktyce dwuwodny wersenian disodowy, inaczej komplekson III).

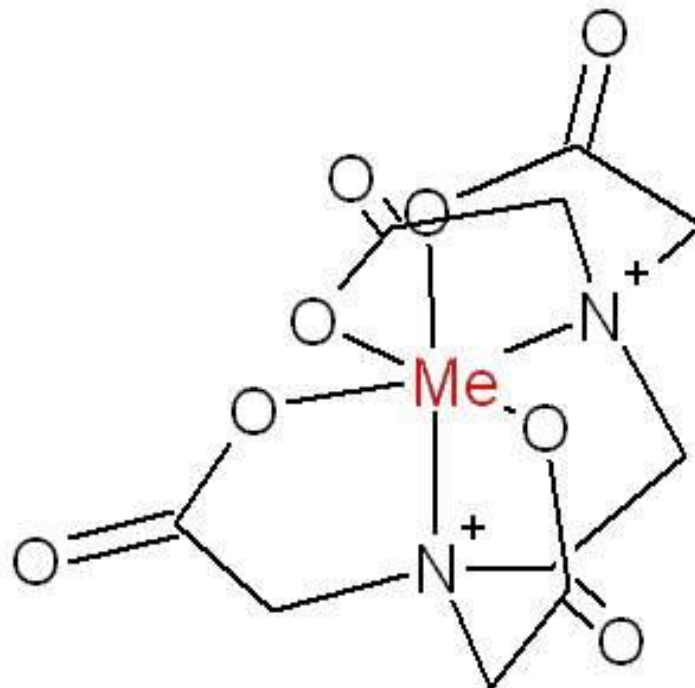
Właściwości połączeń EDTA z jonami metali

Kompleksy chelatowe mają znacznie większą trwałość niż kompleksy z ligandami prostymi.

EDTA, niezależnie od wartościowości jonu metalu, reaguje z nimi zawsze w stosunku molowym **1:1**.

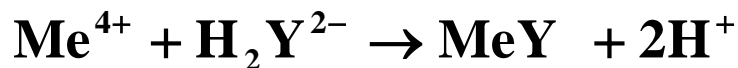
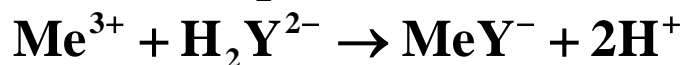
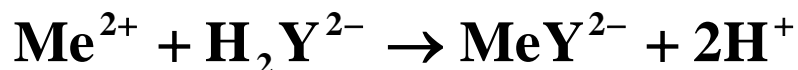
Sześć atomów jednej cząsteczki EDTA (2 atomy azotu i 4 atomy tlenu – **ligand sześciokleszczowy**) wysyca koordynacyjnie tylko jeden jon atomu metalu.

Kompleksy kationów różnych metali z EDTA różnią się trwałością



Wzór kompleksu chelatowego

Zależnie od wartości pH, EDTA tworzy kompleksy chelatowe prawie ze wszystkimi jonami metali wielowartościowych. Kompleksy te mogą być bezbarwne lub barwne, jeżeli jon metalu wchodzący w skład kompleksu ma właściwości chromoforowe np. żelazo, miedź, nikiel, chrom. Równania kompleksowania przebiegają według poniższych reakcji:



Miarą trwałości utworzonego kompleksu jest tak zwana stała trwałości wyrażona wzorem:

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}]}{[\text{M}] \cdot [\text{Y}]}$$

gdzie [MY], [M] i [Y] oznaczają odpowiednio stężenie molowe kompleksu, wolnych jonów metalu i jonów kompleksonu.

Wskaźniki w miareczkowaniu kompleksometrycznym

- Punkt końcowy miareczkowania oznacza się za pomocą wskaźników kompleksometrycznych (*metalowskaźniki*). Należą do nich barwne związki organiczne, które przy odpowiednim pH tworzą z jonami metali połączenia kompleksowe o innym zabarwieniu niż barwa samego wskaźnika.
- Przy oznaczaniu kompleksometrycznym trwałość kompleksu metal–EDTA powinna być zawsze dużo większa od trwałości kompleksu metal–wskaźnik.

W bezpośredniej metodzie miareczkowania roztworem EDTA komplekson wiąże najpierw wolne kationy metali, a następnie jony metali, które są związane w kompleks ze wskaźnikiem, uwalniając wolny wskaźnik. Temu procesowi towarzyszy zmiana barwy roztworu, który przyjmuje barwę soli sodowej wskaźnika.

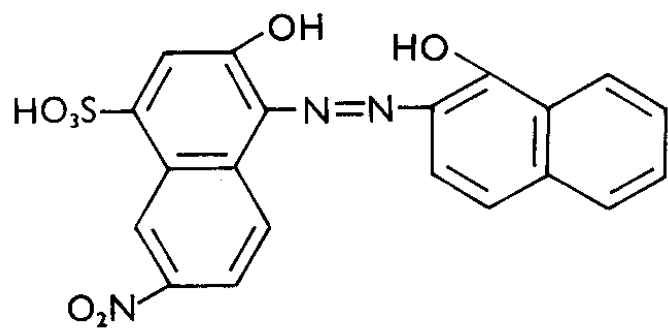


barwa I

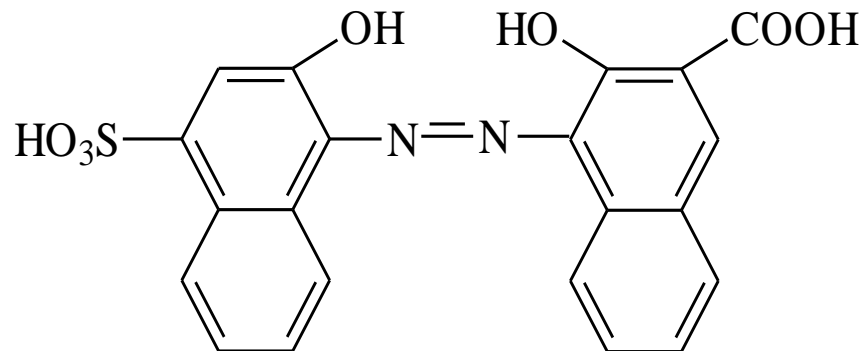


barwa II

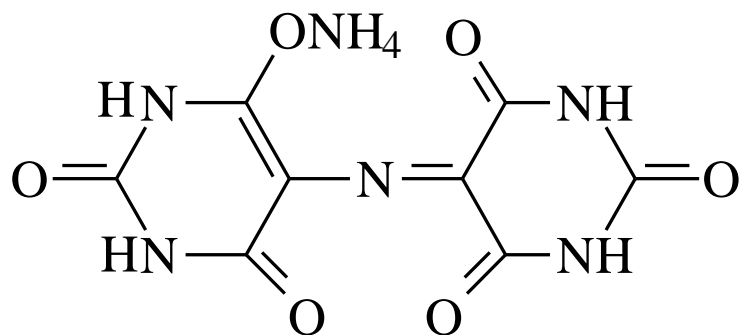
Najczęściej stosowanymi wskaźnikami są: **mureksyd** dla oznaczania miedzi, **kalces** dla wapnia, **czerń eriochromowa** dla cynku.



Czerń eriochromowa



Kalces



Mureksyd

Sposoby miareczkowania kompleksonometrycznego

Roztworem do miareczkowania (titrantem) jest roztwór **EDTA**, który stosuje się w stężeniach od 0,1 do 0,001 mol/L. Umożliwia to oznaczanie metali w szerokim zakresie stężeń.

Wodny roztwór EDTA jest roztworem trwałym.

Miano nastawia się stosując odważki CaCO_3 (substancja podstawowa).

Stosowanym wskaźnikiem w mianowaniu EDTA jest *kalces*.

W okolicy punktu równoważnikowego (PR) roztwór zmienia barwę z **winnoczerwonej** na **niebieską**.

Oznaczenie wykonuje się w środowisku o pH ok. 12.

Metody

Metoda bezpośrednia – mianowany roztwór EDTA dodaje się do roztworu zawierającego badany kation i odpowiedni wskaźnik. Jest to metoda stosowana dla oznaczania wapnia, cynku, miedzi, niklu, kobaltu, magnezu, żelaza(III).

Metoda odwrotna - stosowana jest wtedy, gdy jony oznaczanego metalu zbyt wolno ulegają kompleksowaniu. W takim przypadku do miareczkowanego roztworu wprowadza się nadmiar zmianowanego roztworu EDTA, a jego nie związaną część odmiareczkuje się mianowanym roztworem jonów metalu.

Metoda podstawieniowa – jest stosowana do oznaczania jonów metali, które tworzą z EDTA kompleksy bardziej trwałe od np. kompleksu Mg–EDTA. Do roztworu dodaje się wtedy kompleks Mg–EDTA. W wyniku reakcji wymiany uwalnia się ilość jonów magnezu równoważna ilości oznaczanego kationu. Uwolnione jony magnezu odmiareczkuje się bezpośrednio mianowanym roztworem EDTA.

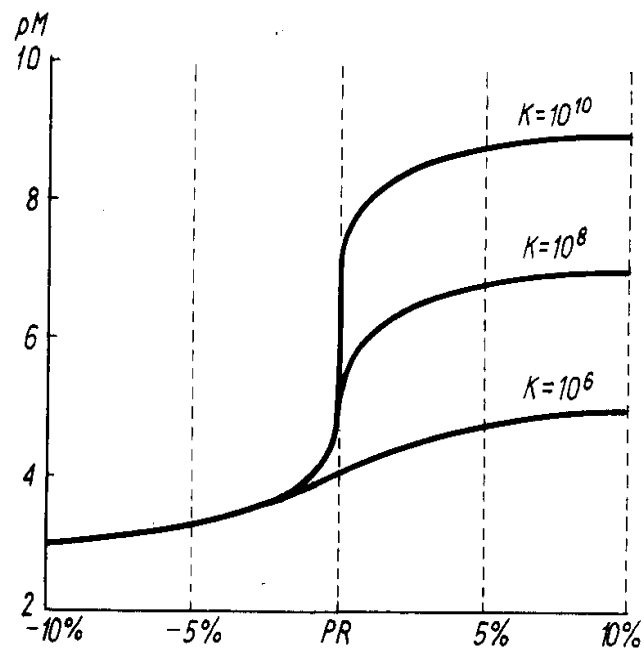
Metoda pośrednia – służy do oznaczaniu anionów. Oznaczany anion strąca się roztworem odpowiedniego kationu dodanego w znanej ilości. Nadmiar użytego roztworu kationu w przesączu, po oddzieleniu osadu, odmiareczkuje się mianowanym roztworem EDTA. Tak można oznaczać np. siarczany stosując do ich strącania roztwór BaCl_2 .

Krzywa miareczkowania kompleksometrycznego

Jest graficznym zapisem ilości jonów oznaczanego metalu - najczęściej podawanego jako **pM** w funkcji ilości dodanego titranta.

Wraz ze zmniejszaniem się trwałości kompleksu, krzywa miareczkowania ulega spłaszczeniu.

Kompleksometrycznie można oznaczać tylko kompleksy o dużej wartości stałej trwałości K (logarytm stałej trwałości nie powinien być mniejszy od 8).



Przykład krzywych miareczkowania, których kompleksy różnią się stałymi trwałości K .